

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—141390

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 L 1/18

識別記号

庁内整理番号  
6794—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 石油留分燃料油の添加剤

① 特 願 昭55—46096  
② 出 願 昭55(1980)4月7日  
③ 発 明 者 大前忠行  
新居浜市星越町6番6号  
④ 発 明 者 豊嶋芳樹

新居浜市前田町6番32号  
⑤ 発 明 者 中條正機  
新居浜市菊本町1丁目6番3号  
⑥ 出 願 人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑦ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

発明の名称

石油留分燃料油の添加剤

特許請求の範囲

エチレン性不飽和エステル単量体含有量  
10～50重量%、分子量1,000～5,000を  
有するエチレン—エチレン性不飽和エステル  
系共重合体で、かつ、そのエチレン—エチレ  
ン性不飽和エステル系共重合体の不飽和エス  
テル単量体のメチル基以外にメチレン基100  
個あたり6～15個のメチル末端鎖を有す  
るエチレン—エチレン性不飽和エステル系共  
重合体を含むことを特徴とする石油留分  
燃料油の添加剤。

1 エチレン—エチレン性不飽和エステル系共  
重合体がエチレン—酢酸ビニル共重合体であ  
る特許請求の範囲(1)項記載の石油留分燃料油  
の添加剤。

発明の詳細な説明

本発明は石油留分燃料油の低温での流動性を

よび流動特性を改良するための効果的な添加剤  
に関するものである。さらに詳しくは、石油留  
分燃料油、特に沸点範囲が130～450℃にある  
軽油、軽油および重油などの低溫流動性および  
流動特性を改良するために最適な流動点降下剤  
に関するものである。

周知の通り、石油の中・重質留分である軽油  
および重油などの燃料油は低溫にさらされる場  
合において、その中に含有されるパラフィンワ  
ックスの析出のために流動性がいらいしく低  
下し重大な問題を生じることがある。たとえば  
冬場に低溫になると軽油中に含有されるパラ  
フィンワックスの析出により、燃料フィルターを  
閉塞、あるいは流動性を失ったりしてディー  
ゼルエンジンの作動に障害をきたした多くの事例  
がある。また重油もやはり低溫になるとパラ  
フィンワックスの析出のために流動性を失って、  
輸送できなくなったり、バーナーでの燃焼が困  
難になることがおこる。

また、近年輸入原油が重質化の傾向にあるに

温度230℃の条件下、開始剤として3級ブチルパーオキシベンゾエートおよび連鎖移動剤としてプロピオンアルデヒドを用いることによりアクリル酸メチル含有量27重量%、分子量1,770、分岐度9.5のエチレン-アクリル酸メチル共重合体を製造した。

実施例1と同様に評価した結果を第1表に示す。

#### 比較例1

高圧法重合装置を用いて、圧力1,400kg/cm<sup>2</sup>、温度190℃の条件下、開始剤として3級ブチルパーオキシ-エチルヘキサノエートおよび連鎖移動剤としてプロピオンアルデヒドを用いることにより、酢酸ビニル含有量30重量%、分子量2,640、分岐度4.1のエチレン-酢酸ビニル共重合体を製造した。

実施例1と同様に評価した結果を第1表に示す。

表 1

実施例 および 比較例	共 重 合 性 エチレン 不飽和 モノマー の含有量 (重量%)	分 子 量	分 岐 度	重合温度(℃)		パラフィンワックス の分岐状態
				100 ppm	300 ppm	
実施例1	27	1,770	9.5	-8	-17	小 な降性
比較例1	30	2,640	4.1	-8	-16	小
比較例2	23	2,580	10.2	-10	-19	小
比較例3	32	1,500	7.5	-7	-15	小
比較例4	27	1,770	9.5	-9	-18	小
比較例5	30	2,640	4.1	-5	-7	大
比較例6	-	-	-	-2	-	顕著に大

#### 手続補正書 (自発)

昭和55年5月27日

特許庁長官 川原 紀雄 殿

#### 1. 事件の表示

昭和55年 特許願第 46076 号

#### 2. 発明の名称

石油重分燃料油の添加剤

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 貴一

#### 4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁護士(6/44) 永村 勝 哉

TEL (06) 220-2406

#### 5. 補正の対象

明細書全文

#### 6. 補正の内容

明細書の序言(内容に変更なし)

もかわらず、ナフサおよび重油などの軽質留分の需要比率が増大しているために軽油および重油はますます重くなり流動性は低下する方向にある。

このため低温流動性および流動特性を改良するために、すでにポリアクリレート系、アルキルナフタリン系、エチレンービニルエステル共重合体系などの種々の添加剤が提案されている。なかでもエチレンービニルエステル共重合体系に関しては下記のごとき提案がなされている。特公昭37-20069号公報で、エチレンー酢酸ビニル共重合体が有効であると提案している。しかしながら流動性改良の性能は単にエチレンと酢酸ビニルのバランスと、分子量だけに起因するものでないため充分にその性能を発揮させるに至っておらず、またベンゼン等の溶媒を使用する溶液重合による共重合体であるので製造コストが高い欠点を有している。また特公昭48-23765号公報では、酢酸ビニルのメチル基以外にメチレン基100個あたり6個以下のメ

特開昭56-14139(2)  
チル末端側鎖を有するエチレンー酢酸ビニル共重合体が有効であると提案している。しかしながら、このメチル末端側鎖の少ないエチレンー酢酸ビニル共重合体を添加した燃料油を低温に冷却した時に、析出したパラフィンワックスが沈降し、配管等に閉塞し易い欠点を有する。さらにメチル末端側鎖の少ない共重合体を製造するためには低温で重合する必要がある、共重合体の収率が低下するため製造コストが高くなる。またベンゼン等の溶媒を使用する溶液重合による共重合体であるので製造コストが高い欠点を有している。また特公昭50-7605号公報では高分子量のエチレンー酢酸ビニル共重合体が有効であると提案されている。しかしながらこのような共重合体はごく特殊な燃料油にしか有効でないため一般的に使用できるものではない。本発明者はこれらの欠点を解消すべく鋭意検討した結果、一定のメチル末端側鎖を有する高圧共重合法によって得られたエチレンーエチレン性不飽和エステル共重合体が、流動性改良の弊に石

性能がよく、冷却して析出するパラフィンワックスの分散状態が良好であり、製造コストが安価な流動性改良剤であることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明はエチレン性不飽和エステル単量体含有量10～50重量%、分子量1,000～5,000を有するエチレンーエチレン性不飽和エステル系共重合体で、かつ、そのエチレンーエチレン性不飽和エステル系共重合体の不飽和エステル単量体のメチル基以外にメチレン基100個あたり6～15個のメチル末端側鎖を有するエチレンーエチレン性不飽和エステル系共重合体を含有することを特徴とする石油留分燃料油の流動性を顕著に改良できる添加剤を提供するものである。

本発明で用いられるエチレンーエチレン性不飽和エステル系共重合体は公知の方法により製造することができる。たとえばフリーラジカル塊状重合、乳化重合または溶液重合によって製造することができる。なかでも工業的に有利な

方法は、連続高圧重合装置を用いて圧力500～フィラタ4,000 kg/cm<sup>2</sup>、温度100～300℃の条件下で取組む。または有機過酸化剤などの触媒、およびプロパン、ブタン、プロピレン、ブテン、プロピオン、ブチルアルデヒド、メチルエチルケトン、テトラヒド、またαロフラン、ローブチルアルデヒド、アセトン、300 psiまたはシクロヘキサノンなどの重合誘導剤の存在の下でエチレンとエチレン性不飽和エステル単量体を共重合する方法である。

本発明で用いられるエチレン性不飽和エステル単量体は下記に示す化合物の1種または2種以上である。酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、オクタン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪酸エステル、またアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸エステル

特開昭56-141390 (2)

チレンー酢酸ビニル共  
 合している。しかしな  
 ぬの少ないエチレンー  
 加した燃料油を低値に  
 パラフィンワックスが  
 ない欠点を有する。さ  
 ない共重合体を製造す  
 必要があり、共重合  
 製造コストが高くなる  
 使用する溶媒割合によ  
 造コストが高い欠点を  
 50-7605号公報で  
 酢酸ビニル共重合体が  
 いる。しかしながらこ  
 特殊な燃料油にしか有  
 用できるものではない  
 欠点を解消すべく従来  
 チル系溶剤を有する  
 られたエチレンーエチ  
 重合体が、流動性改良  
 のために石油留分燃料油の添加剤は重油  
 (JIS K2203)、軽油 (JIS K2204) および重  
 (JIS K2205) などに対して50-5,000 ppm、  
 ましくは100-1,000 ppmの範囲で使用する。  
 のために石油留分燃料油の添加剤と共に通常用

量を用いて圧力500-フィルター：4μmのステンレス鋼製金網の  
 300℃の条件下で融点目盛り温度)を測定した。その結果を第1表  
 の融点、およびプロパンに示す。なお丸善石油A重油単独での低温  
 、ブタン、プロピオン目盛り点は-2℃であった。  
 ルケトン、テトラヒド または共重合体を丸善石油A重油に対して  
 ルデヒド、アセトンに300 ppm溶解し、-6℃で24時間静置した  
 どの重合体添加剤の存在後のパラフィンワックスの分散状態を観察し  
 性不飽和エステル単量体。その結果を第1表に示す。  
 る。

実施例2

エチレン性不飽和エステル 高圧連続重合装置を用いて、圧力700 kg/cm<sup>2</sup>、  
 重合物の1種または2種温度223℃の条件下で、開始剤として3級ブチ  
 ル、プロピオン酢酸ビニルパーオキシベンゾエートおよび連鎖移動剤  
 キビニル、ステアリン酸としてプロピレンを用いることにより、酢酸  
 ール、またはアクリル酢酸ビニル含有量30重量%、分子量2,850、分枝  
 度1.4、アクリル酢酸ビニル含有量8.5のエチレンー酢酸ビニル共重合体を製  
 造し、アクリル酢酸ブチル、造した。

アクリル酢酸オクチル、実施例1と同様に評価した結果を第1表に  
 アクリル酢酸デシル、示す。

アクリル酢酸ステアリン、実施例3

ル等のアクリル酢酸エステル 高圧連続重合装置を用いて、圧力1100 kg/cm<sup>2</sup>、

特開昭56-141390 (3)

いられる防錆剤、酸化防止剤、静電気防止剤あ  
 るいは防食剤などの種々の添加剤を用いること  
 ができる。

以下、実施例と比較例によって本発明をさら  
 に具体的に説明するが、本発明はこれらによつ  
 て制限されるものではない。

実施例1

高圧連続重合装置を用いて、圧力700 kg/cm<sup>2</sup>、  
 温度223℃の条件下で、開始剤として3級ブチ  
 ルパーオキシベンゾエートおよび連鎖移動剤  
 としてプロパンを用いることにより、酢酸ビ  
 ニル含有量21重量%、分子量1,700、分枝  
 度9.0のエチレンー酢酸ビニル共重合体を製  
 造した。

流動性改良性能評価は、丸善石油A重油  
 (留出温度範囲215-365℃)に対して、該  
 共重合体を100 ppm、300 ppm溶解後、規格  
 : I P-309 (英国、Cold Filter Plugging  
 Point of Distillate Fuels)に従って低温通過  
 目盛り点 (パラフィンワックス結晶による

温度235℃の条件下で、開始剤として3級ブチ  
 ルパーオキシベンゾエートおよび連鎖移動剤  
 としてプロピオンアルデヒドを用いることによ  
 り、酢酸ビニル含有量23重量%、分子量  
 2,380、分枝度10.2のエチレンー酢酸ビニル共  
 重合体を製造した。

実施例1と同様に評価した結果を第1表に  
 示す。

実施例4

高圧連続重合装置を用いて、圧力700 kg/cm<sup>2</sup>、  
 温度210℃の条件下で、開始剤として3級ブチ  
 ルパーオキシベンゾエートおよび連鎖移動剤  
 としてプロピオンアルデヒドを用いることによ  
 り、酢酸ビニル含有量32重量%、分子量  
 1,500、分枝度7.5のエチレンー酢酸ビニル共  
 重合体を製造した。

実施例1と同様に評価した結果を第1表に  
 示す。

実施例5

高圧連続重合装置を用いて、圧力700 kg/cm<sup>2</sup>、

<p>92212 D/50 A95 H06 SUMO 07.04.80  SUMITOMO CHEMICAL KK *J56141-390  07.04.80-JP-046096 (05.11.81) C101-01/18  Additive for petroleum fuel oil fraction - contains a copolymer of  ethylene with an ethylenic unsatd. ester, esp. EVA copolymer</p>	<p>A(4-F6E3, 4-F10, 4-G7, 4-G8, 12-T3B) H(6-B)</p> <p>476</p>
<p>An additive (I) for a petroleum distillate fuel comprises a  copolymer of ethylene with an ethylenically unsaturated  ester (II) contg. 10-50 wt. % of the monomer of (II) which  has a mol. wt. of 1000-5000 and 6-15 terminal methyl side  chains per 100 methylene groups. (I) is pref. an ethylene-  vinyl acetate copolymer.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u></p> <p>(I) used e.g. in amts. of 50-5000 (pref. 100-1000) ppm  in light oil, kerosene or heavy oil, improves fluidity and  disperses paraffin wax.</p> <p><u>DETAILS</u></p> <p>The pref. monomer of (II) is vinyl acetate, vinyl pro-  pionate, vinyl stearate, butyl acrylate, stearyl methacry-  late, etc. (I) is obtd. by polymerizing ethylene with the  monomer of (II) at 500-4000 kg/cm<sup>2</sup> and at 100-300°C in  the presence of O<sub>2</sub> and an organic peroxide catalyst.  (4ppW126).</p>	<p>J56141390</p>

92212 D/50 A95 H06 SUMO 07.04.80  
SUMITOMO CHEMICAL KK \*J5 6141-390  
07.04.80-JP-046096 (05.11.81) C101-01/18  
Additive for petroleum fuel oil fraction - contains a copolymer of  
ethylene with an ethylenic unsatd. ester, esp. EVA copolymer

A(4-F6E3, 4-F10, 4-G7, 4-G8, 12-T3B) H(6-B)

476

An additive (I) for a petroleum distillate fuel comprises a copolymer of ethylene with an ethylenically unsaturated ester (II) contg. 10-50 wt. % of the monomer of (II) which has a mol. wt. of 1000-5000 and 6-15 terminal methyl side chains per 100 methylene groups. (I) is pref. an ethylene-vinyl acetate copolymer.

USE/ADVANTAGE

(I) used e.g. in amts. of 50-5000 (pref. 100-1000) ppm in light oil, kerosene or heavy oil, improves fluidity and disperses paraffin wax.

DETAILS

The prefd. monomer of (II) is vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl stearate, butyl acrylate, stearyl methacrylate, etc. (I) is obtd. by polymerizing ethylene with the monomer of (II) at 500-4000 kg/cm<sup>2</sup> and at 100-300°C in the presence of O<sub>2</sub> and an organic peroxide catalyst. (4ppW126).

J5 6141390